

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-307401

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 10-057221

(71)Applicant : LUCENT TECHNOL INC

(22)Date of filing : 09.03.1998

(72)Inventor : CHANDROSS EDWIN A  
FRANCIS MICHAEL FUHRIHAN  
OMKARAM NALAMASU  
ERUZA REICHIMANIS  
THOMAS INGOLF WALOW

(30)Priority

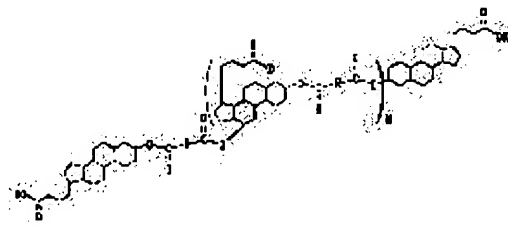
Priority number : 97 813732 Priority date : 07.03.1997 Priority country : US

## (54) PRODUCTION OF DEVICE AND RESIST MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new resist material which can be used for a lithographic process by the exposure of the radiation of specified wavelengths by using an energy-sensitive resist material containing a photoacid producing agent and a polymer.

SOLUTION: This energy-sensitive resist material consists of a photoacid producing agent, polymer and dissolution inhibitor. The dissolution inhibitor is a condensation product of a satd. polycyclic hydrocarbon compd. having one hydroxy substituent and a bifunctional hydrocarbon compd. selected from linear hydrocarbons and cyclic hydrocarbons. The functional groups are carboxylic acid groups or carboxylic acid halide compds. The condensation product has substituents comprising two polyfunctional parts and one carboxyl group, and hydrogen atoms



in the carboxyl group are substituted by acid- unstable groups. The energy-sensitive resist material layer formed on a substrate is exposed to pattern-forming radiation selected from UV rays and the like to form the pattern.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.07.1999  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than abandonment the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application] 05.12.2001  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-307401

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

G 0 3 F 7/039

H 0 1 L 21/027

識別記号

6 0 1

F I

G 0 3 F 7/039

H 0 1 L 21/30

6 0 1

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-57221

(22) 出願日 平成10年(1998)3月9日

(31) 優先権主張番号 08/813732

(32) 優先日 1997年3月7日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596077259

ルーセント テクノロジーズ インコーポ  
レイテッド

Lucent Technologies  
Inc.

アメリカ合衆国 07974 ニュージャージ  
ー、マレーヒル、マウンテン アベニュー  
600-700

(72) 発明者 エドウィン アーサー チャンドロス  
アメリカ合衆国, 07974 ニュージャージ  
ー、マーレイ ヒル、ハンタードン ブー  
ルヴァード 14

(74) 代理人 弁理士 三俣 弘文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 デバイスの製造方法及びレジスト材料

(57) 【要約】

【課題】 波長193nmの暴露放射線によるリソグラフィ方法で利用できる新規なレジスト材料を提供する。

【解決手段】 レジスト材料はポリマーと共に溶解抑制剤及び光酸生成剤を含有する。溶解抑制剤は1個以上のOH置換基を有する飽和多環式炭化水素化合物と二官能価（該官能基はカルボン酸又はカルボン酸ハロゲン化物基である）飽和線状、枝分れ状又は環状炭化水素化合物との縮合反応生成物である。ポリマーは場合により酸不安定性基（該基はポリマーの塩基水溶液への溶解度を著しく低下させる）を有する。レジスト材料層を基板上に形成し、放射線で暴露する。放射線はレジスト材料中に、塩基水溶液に可溶性の露光部分と不溶性の非暴露部分とを生じる化学変化を起こさせる。レジスト材料中の描画された像を現像し、得られたパターンを下部の基板へ転写する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 基板上にエネルギー感応性レジスト材料層を形成するステップと、

ここで、前記エネルギー感応性レジスト材料は、光酸生成剤、ポリマー及び溶解抑制剤からなり、前記溶解抑制剤は、少なくとも 1 個のヒドロキシ (OH) 置換基を有する飽和多環式炭化水素化合物と、線状炭化水素類、枝分れ炭化水素類及び環状炭化水素類からなる群から選択される二官能価炭化水素化合物との縮合反応生成物からなり、官能基はカルボン酸基又はカルボン酸ハロゲン化合物基の何れかであり、前記縮合反応生成物は少なくとも 2 個の多環式部分と少なくとも 1 個のカルボン酸基からなる置換基を有し、該カルボキシル基の水素原子は酸不安定性基により置換されている、

(b) エネルギー感応性レジスト材料層を、紫外線、X 線、電子線からなる群から選択されるパターン輻射線に暴露させ、これにより、パターン画像を前記レジスト材料層中に描画するステップと、

(c) 画像をパターンに現像するステップと、及び

(d) パターンを下部の基板に転写するステップと、からなることを特徴とするデバイスの製造方法。

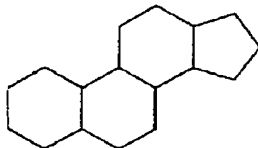
【請求項 2】 前記多環式部分は融合環多環式部分であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記炭化水素化合物は、官能基内の炭素原子を除いて、2 個以上 12 個以下の炭素原子を有することを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記酸不安定性基は *t*-ブチル、*t*-アミル、1-メチルシクロヘキシル、3-オキシシクロヘキシル及びビス (2-トリメチルシリル) エチルからなる群から選択されることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 前記融合環多環式部分はアグマンタン及び下記の化 1

【化 1】



(ここで、該多環式化合物の少なくとも 1 個の 6 員環上には少なくとも 1 個の OH 置換基が存在する) の構造を有する、3 個の 6 員環と 1 個の 5 員環からなる部分からなる群から選択され、前記縮合反応生成物は 50 個以下の多環式部分を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 前記多環式化合物は多環式部分に少なくとも 2 個の OH 置換基を有することを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

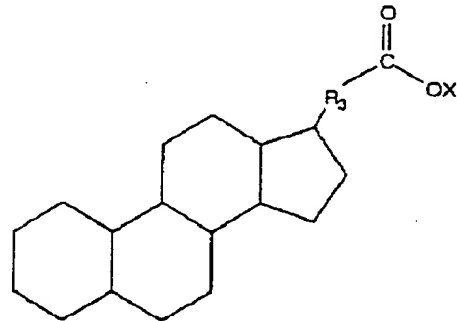
【請求項 7】 前記二官能価炭化水素化合物は、アルカン、アルコキシアルカン、シクロアルカン及びポリシク

ロアルカンの、ジカルボン酸及びジカルボン酸ハロゲン化合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 前記縮合反応生成物は 5 個～20 個の多環式部分を有することを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 前記多環式部分は 3 個の 6 員環と 1 個の 5 員環を有し、前記溶解抑制剤は更に下記の化 2

【化 2】



(式中、X は酸不安定性基であり、R<sub>3</sub> は存在するか又は存在せず、存在する場合、R<sub>3</sub> は 6 個以下の炭素原子を有する低級アルキレン基であり、多環式部分には少なくとも 2 個の OH 置換基が存在する) で示される構造を有するコール酸エステル系モノマーからなることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】 溶解抑制剤は、少なくとも 1 個のヒドロキシ (OH) 置換基を有する飽和多環式炭化水素化合物と二官能価炭化水素化合物との縮合反応生成物 10 wt%～90 wt%と、コール酸エステル系モノマー 90 wt%～10 wt%とからなることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】 前記ポリマーは、塩基水溶液に可溶性であるアクリレート系ポリマー、塩基水溶液に可溶性であるメタクリレート系ポリマー、ポリマー主鎖中にアクリル酸部分が組込まれたポリマー、及びポリマー鎖にアクリル酸置換基が結合しているポリマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】 暴露輻射線は 190 nm～300 nm の波長を有する紫外線であることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】 暴露輻射線は 193 nm の波長を有する紫外線であることを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】 ポリマーは、ノルボルネンと無水マレイン酸とアクリル酸又はメタクリル酸とのターポリマー及びノルボルネンと無水マレイン酸とアクリル酸又はメタクリル酸とアクリレート又はメタクリレートとのテトラポリマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】 光酸生成剤、ポリマー及び溶解抑制剤

からなり、

前記溶解抑制剤は、少なくとも1個のヒドロキシ(OH)置換基を有する飽和多環式炭化水素化合物と、線状炭化水素類、枝分れ炭化水素類及び環状炭化水素類からなる群から選択される二官能価炭化水素化合物との縮合反応生成物からなり、官能基はカルボン酸基又はカルボン酸ハロゲン化物基の何れかであり、前記縮合反応生成物は少なくとも2個の多環式部分と少なくとも1個のカルボン酸基からなる置換基を有し、該カルボキシル基の水素原子は酸不安定性基により置換されている、ことを特徴とするレジスト材料。

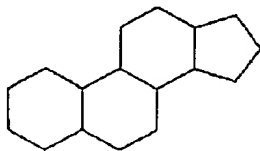
【請求項16】 前記多環式部分は融合環多環式部分であることを特徴とする請求項15に記載のレジスト材料。

【請求項17】 前記炭化水素化合物は、官能基内の炭素原子を除いて、2個以上12個以下の炭素原子を有することを特徴とする請求項16に記載のレジスト材料。

【請求項18】 前記酸不安定性基はt-ブチル、t-アミル、1-メチルシクロヘキシル、3-オキソシクロヘキシル及びビス(2-トリメチルシリル)エチルからなる群から選択されることを特徴とする請求項17に記載のレジスト材料。

【請求項19】 前記融合環多環式部分はアダマンタン及び下記の化3

【化3】



(ここで、該多環式化合物の少なくとも1個の6員環上には少なくとも1個のOH置換基が存在する)の構造を有する、3個の6員環と1個の5員環からなる部分からなる群から選択され、前記縮合反応生成物は50個以下の多環式部分を含有することを特徴とする請求項18に記載のレジスト材料。

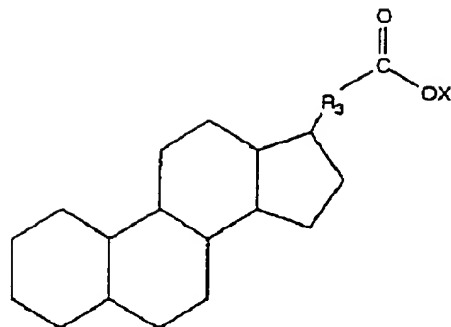
【請求項20】 前記多環式化合物は多環式部分に少なくとも2個のOH置換基を有することを特徴とする請求項19に記載のレジスト材料。

【請求項21】 前記二官能価炭化水素化合物は、アルカン、アルコキシアルカン、シクロアルカン及びポリシクロアルカンの、ジカルボン酸及びジカルボン酸ハロゲン化物からなる群から選択されることを特徴とする請求項20に記載のレジスト材料。

【請求項22】 前記縮合反応生成物は5個~20個の多環式部分を有することを特徴とする請求項21に記載のレジスト材料。

【請求項23】 前記多環式部分は3個の6員環と1個の5員環を有し、前記溶解抑制剤は更に下記の化4

【化4】



(式中、Xは酸不安定性基であり、R3は存在するか又は存在せず、存在する場合、R3は6個以下の炭素原子を有する低級アルキレン基であり、多環式部分には少なくとも2個のOH置換基が存在する)で示される構造を有するコール酸エステル系モノマーからなることを特徴とする請求項22に記載のレジスト材料。

【請求項24】 溶解抑制剤は、少なくとも1個のヒドロキシ(OH)置換基を有する飽和多環式炭化水素化合物と二官能価炭化水素化合物との縮合反応生成物10wt%~90wt%と、コール酸エステル系モノマー90wt%~10wt%とからなることを特徴とする請求項23に記載のレジスト材料。

【請求項25】 前記ポリマーは、塩基水溶液に可溶性であるアクリレート系ポリマー、塩基水溶液に可溶性であるメタクリレート系ポリマー、ポリマー主鎖中にアクリル酸部分が組込まれたポリマー、及びポリマー鎖にアクリル酸置換基が結合しているポリマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項15に記載のレジスト材料。

【請求項26】 ポリマーは、ノルボルネンと無水マレイン酸とアクリル酸又はメタクリル酸とのターポリマー及びノルボルネンと無水マレイン酸とアクリル酸又はメタクリル酸とアクリレート又はメタクリレートとのテトラポリマーからなる群から選択されることを特徴とする請求項25に記載のレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は溶解抑制剤を含有するエネルギー感応性レジスト材料を使用することからなるデバイスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路のようなデバイスは様々な材料からなる複雑な構造物である。これらの材料は様々な方法により所望のデバイスを生成するために正確に形成される。このようなデバイスを製造するため、基板へ所望の形状を転写するのにリソグラフィ方法がしばしば使用される。

【0003】リソグラフィ方法は、しばしばレジストと呼ばれる中間材料を使用する。レジストをパターン輻射線に暴露させることにより所望形状のポジ像又はネガ像

を先ずレジスト内に描画する。輻射線はレジストの暴露部分に化学変化を起こさせる。次いで、この化学変化はその後、レジスト内にパターンを現像させ、次いで、レジスト下部の基板へ転写するのために活用される。

【0004】リソグラフィ方法の効率は、少なくとも一部分は、基板へパターンを転写するのに使用されるレジストにより左右される。或るタイプのレジストは、特定のリソグラフィ方法にとって特別な利点を与える。例えば、溶液現像レジストは、特定の暴露波長で使用するのに適した吸収特性を有するように設計されている。

【0005】レジスト材料が暴露輻射線に対して不透明である場合、暴露輻射線はレジスト材料に透過されず、所望の化学変化も起こらないことは当業者に自明である。従って、暴露輻射線の波長で適当な光透過特性を有するレジスト材料を選択することが重要である。適当なレジスト材料を選択する際のその他の考慮事項は、レジストが露光され、そして、現像された後の、レジストの耐エッチング性である。

【0006】これに関して、エチレン系及び／又は芳香族不飽和結合を有するポリマーを含有するレジスト材料がデバイス製造のためのリソグラフィ方法で一般的に使用されている。この場合、暴露輻射線の波長は、慣用的な紫外線(UV)又は遠紫外線の波長範囲内(すなわち、約240nm～約370nm)である。しかし、これらのレジスト材料はしばしば、波長が193nmの暴露輻射線によるリソグラフィ方法には不適當である。なぜなら、炭素-炭素二重結合はこの波長の輻射線を吸収するからである。

【0007】従って、波長が248nm超の暴露輻射線によるリソグラフィ方法で使用されているレジスト材料は波長193nmの暴露輻射線を使用するリソグラフィ方法には一般的に、役に立たない。0.18 $\mu$ m及び0.13 $\mu$ mデザインルールを用いるデバイスを製造するためのリソグラフィ方法は暴露輻射線として波長193nmの光を使用する傾向があるので、エチレン系不飽和結合をあまり含有しないレジストポリマーを探さなければならない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は波長193nmの暴露輻射線によるリソグラフィ方法で40 使用できる新規なレジスト材料を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題は、溶解抑制剤と光酸生成剤(PAG)と共にポリマーを含有するエネルギー感応性レジスト材料を使用するデバイス製造のためのリソグラフィ方法により解決される。

【0010】溶解抑制剤は、少なくとも1個の水素原子置換基(OH)置換基を有する飽和多環式炭化水素化合物と、二官能飽和線状、枝分かれ状又は環状炭化水素化合50

物(ここで、官能基はカルボン酸基又はカルボン酸ハロゲン化合物(例えば、塩化物)基の何れかである)との縮合反応生成物である。

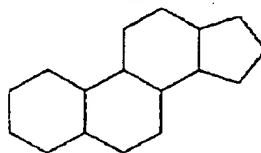
【0011】炭化水素部分(官能基は除く)は2個以上12個以下の炭素原子を有することが望ましい。しかし、炭化水素部分が9個以上の炭素原子を有する場合、多環式化合物は2個以上のヒドロキシ置換基を有することが望ましい。多環式化合物は、水素原子が酸不安定性基により置換されたカルボン酸置換基も有する。

10 【0012】酸不安定性基で化合物の水素原子を置換することにより、酸不安定性基は、化合物の水素原子が酸不安定性基により置換されていないときよりも、化合物の溶解度を低下させる。酸不安定性基は、溶解抑制剤が添合されたレジスト材料が輻射線に暴露される前に塩基水溶液に対する所望の不溶性度を有する溶解抑制剤をもたらす。

【0013】照射時、また、一般的に、ポストベーク時に、レジスト材料を塩基水溶液に溶解性にするのに十分な量の酸不安定性基が分解される。好適な酸不安定性基は例えば、 $\alpha$ -ブチル、 $\alpha$ -アミル、1-メチルシクロヘキシル、3-オキシシクロヘキシル及びビス(2-トリメチルシリル)エチル及び光酸の存在下で酸不安定性基の分解を容易に受けるその他の置換基などである。これら広範囲の酸不安定性基は当業者に周知である。酸の存在下で、これらの基は遊離カルボン酸及びアシドリス20 ス又は酸触媒加水分解生成物を生成する。

【0014】好適な多環式炭化水素化合物は例えば、下記の化5

【化5】



で示される、1個の5員環と3個の6員環を有するコール酸エステル系融合環構造類及びアダマンタンなどである。多環式炭化水素化合物は2個以上のOH置換基を有することが望ましい。

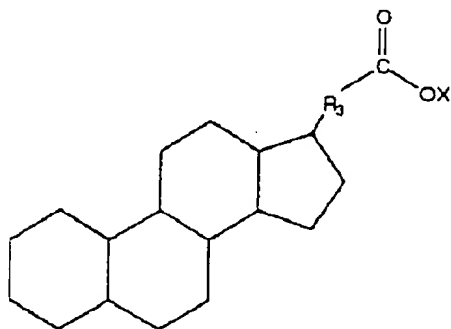
【0015】前記の構造において、OH置換基は一般的に、6員環上に存在する。コール酸エステルは、多環式部分に3個のヒドロキシ置換基(各6員環上に1個のOH置換基が存在する)を有する多環式化合物の一例である。デオキシコール酸エステルは、多環式部分に2個のヒドロキシ置換基(2個の6員環の各環上に1個のOH置換基が存在する)を有する多環式化合物の一例である。

【0016】これらの多環式化合物は、アルカン類、アルコキシアルカン類、シクロアルカン類及びポリシクロアルカン類の、ジカルボン酸類又はジカルボン酸ハロゲン化合物類と反応されることが望ましい。縮合反応生成物

は2個以上で約50個未満の多環式部分を有する。縮合反応が進行する行程のために、分子1個当たりの多環式部分の個数は変動する。縮合反応生成物は平均で約5個～約20個の多環式部分を有することが望ましい。

【0017】本発明の実施態様では、縮合反応生成物は下記の化6

【化6】



(式中、Xは酸不安定性基であり、R3は存在するか又は存在せず、存在する場合、R3は6個以下の炭素原子を有する低級アルキレン基である)で示される構造を有するコール酸エステル系モノマーと合併される。R3は例えば、ブチレン又はイソブチレンである。

【0018】多環式部分は1個以上のヒドロキシ置換基を有する。前記の構造では、OH置換基は一般的に、6員環上に存在する。コール酸エステルは、多環式部分に3個のヒドロキシ置換基(各6員環上に1個のOH置換基が存在する)を有する多環式化合物の一例である。デオキシコール酸エステルは、多環式部分に2個のヒドロキシ置換基(2個の6員環の各環上に1個のOH置換基が存在する)を有する多環式化合物の一例である。

【0019】溶解抑制剤が前記の縮合反応生成物(以下「オリゴマー化合物」という)と第2の化合物(以下「モノマー化合物」という)との組合わせである本発明の実施態様では、溶解抑制剤はオリゴマー化合物約90wt%～約10wt%とモノマー化合物約10wt%～約90wt%とからなることが望ましい。

【0020】本発明の方法では、溶解抑制剤はポリマーと併用され、更に、一般的に、PAG(光酸生成剤)のようなエネルギー感応性化合物がエネルギー感応性物質として使用される。酸が露光領域から非露光領域へ拡散することを抑制し、優れた耐環境汚染性を付与するアミンのようなその他の添加剤も組成物に添加される。ポリマーと溶解抑制剤と組合わせは、溶解抑制剤が約10wt%～約50wt%とポリマーが約90wt%～約50wt%とからなる。これに、約0.5wt%～約20wt%のPAGが添加される。

【0021】ポリマー、溶解抑制剤、PAG及びその他の添加剤(存在すれば)との組合わせは、その後、ポリグリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)のようなスピコート用溶剤と混合され、基板上に塗布さ

れる。溶剤の分量に対する固形物(すなわち、ポリマー、溶解抑制剤、PAG及びその他の添加剤)の分量は主として設計事項であるが、固形物の分量は約5wt%～約30wt%の範囲内であり、スピコート用溶剤の分量は約70wt%～約95wt%の範囲内であることが望ましい。

【0022】本発明の方法では、エネルギー感応性材料は約190nm～約300nmの範囲内の波長を有する放射線に選択的に暴露され、エネルギー感応性材料中の所望のパターンの像を生成する。その後、このパターンは現像され、そして、その後の加工処理で使用される。前記の溶解抑制剤は193nmで放射線を殆ど吸収しないので、この溶解抑制剤は、暴露放射線の波長が約193nmであるリソグラフィ方法で使用するのに特に好都合である。

【0023】従って、溶解抑制剤と併用するために選択されたポリマーが、暴露放射線の波長が約190nm～約300nmであるデバイス製造用リソグラフィ方法とも適合性を有することが望ましい。本発明の方法で使用するポリマーは、塩基水溶液に可溶性のアクリレート系樹脂(この塩基水溶液溶解性が酸不安定性基により“マスク”されている樹脂も含む)である。

【0024】このようなアクリレート系樹脂の具体例は、Allen, R.D., et al., Photopolymer Science and Technology, Vol. 8, p. 623 (1995)に記載されている。好適なポリマーのその他の具体例は米国特許出願第08/803703号明細書に記載される飽和脂環式部分を有するポリマー類である。飽和脂環式部分はポリマー主鎖中に組み込まれているか又は飽和炭化水素結合を介してポリマー主鎖に結合されている。

【0025】ポリマーが脂環式部分を含有する本発明の実施態様では、ポリマーの約25モル%～約50モル%がこれら脂環式部分を含有するモノマーにより構成されていることが望ましい。便宜上、ポリマーは、このポリマーを生成するために重合される個々の分子(すなわち、モノマー)の形で説明する。脂環式部分は好都合である。なぜなら、脂環式部分を有するポリマーは、デバイス製造処理で有用なプラズマエッチングに対して優れた耐性を有するからである。

【0026】好適なポリマーは例えば、ノルボルネンと無水マレイン酸とアクリル酸又はメタクリル酸とのターポリマー及びノルボルネンと無水マレイン酸とアクリル酸又はメタクリル酸とアクリレート又はメタクリレートとのテトラポリマーなどである。

【0027】本発明の実施態様では、レジストポリマーは、側鎖に酸不安定性基を有しないので、塩基水溶液に本質的に可溶性である。別の実施態様では、レジストポリマーは、そのモノマー単位の或る部分まで、側鎖に酸不安定性基を有するので、或る程度の量の酸不安定性基がポリマーから分解され、水素原子により置換されるま

で、塩基水溶液に本質的に不溶性である。

【0028】本質的に可溶性なポリマーの一例は、シクロオレフィン（例えば、置換又は非置換ノルボルネン）と、無水マレイン酸と、少なくとも1個のその他のモノマーとのターポリマーである。シクロオレフィンが非置換である場合、少なくとも1個のその他のモノマーは遊離カルボン酸を含有しなければならない。好適なモノマーは例えば、アクリル酸又はメタクリル酸である。シクロオレフィンがカルボン酸基のような酸性官能基により置換されている場合、その他のモノマーは遊離カルボン酸官能基を含有する必要はない。

【0029】ポリマーが本質的に不溶性である実施態様では、レジスト材料の非露光部分と露光部分との間のコントラストは、ポリマーと、PAGにより生成される酸により部分的に変えられる溶解抑制剤の両方の塩基水溶液溶解度から得られる。レジスト材料が放射線に暴露され、ポストバークされると、PAGは酸を生成する。

【0030】本発明の方法では、一般的に、前記の成分を含有するレジスト材料は基板（一般的に、シリコンウエハ）の表面上にフィルム（膜）状に形成される。シリコンウエハは、その上に形成されたその他の材料層を有する。その他の材料層を有するか又は有しない、これらのウエハを以下「基板」という。

【0031】レジスト材料が塗布された基板を次いで、放射線でパターン毎に露光し、パターン像をエネルギー感応性レジスト材料中に描画する。放射線の照射中に生成される光酸のような化学物質は、（例えば、加熱されると）化学変化をもたらす。その結果、レジストの露光部分の塩基水溶液溶解度を高める。本発明のレジスト材料は、露光用放射線が約190nm～約300nmの範囲内の波長を有する紫外線であるリソグラフィ方法で特に有用である。

【0032】パターン像がレジスト材料中に描画された後、暴露レジスト材料と非暴露レジスト材料との間の塩基水溶液溶解度の差を活用することにより、描画像をパターンに現像する。本発明では、“暴露レジスト材料”という用語は、光酸及び一般的に、熱に暴露されることによりその塩基水溶液溶解度が高められたレジスト部分を意味する。

【0033】現像語、レジスト内のパターンは、当業者に周知の常用のエッチング手段を用いて、下部の基板へ転写される。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明はデバイス製造のためのリソグラフィ方法で有用なエネルギー感応性レジスト材料を提供する。リソグラフィ工程を含むデバイス製造方法は、S. M. Sze, VLSI Technology, (McGraw-Hill pub., 1983)及びL. F. Thompson et al., Introduction to Microlithography, pp. 87-161 (American Chemical Society Symposium Series 219, 1983)などに記載されてい

る。

【0035】リソグラフィ工程は一般的に、レジスト材料のようなエネルギーで画成可能な材料を露光及びパターン付けすることを含む。まず、像がレジスト材料中に描画され、これを現像してパターンを生成し、次いで、これを基板に転写する。

【0036】材料はエネルギー感応性である。すなわち、エネルギーがこれら材料中で化学変化を引き起こす。これらの材料が適当な波長のパターン放射線（すなわち、約190nm～約370nmの範囲内の波長を有する紫外線）で暴露されると、放射線に直接暴露されなかったレジスト材料部分よりも、放射線に直接暴露されたレジスト材料部分で非常に高い程度まで化学変化が誘発される。

【0037】本発明において、「非常に高い」とは、パターン毎の暴露により引き起こされた化学的コントラストが加工目標を満たすことができることを意味する。エネルギー感応性レジスト材料にパターンを現像させるために、この化学的差が活用される。現像されたパターンは次いで、例えば、現像パターンを下部の基板へ転写するなどのような、引き続いて行われる加工処理で利用される。

【0038】エネルギー感応性レジスト材料中のパターンを現像するために、一般的に、塩基水溶液が使用される。塩基水溶液の普遍的な一例は、約0.005モル～約0.5モルの水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）の水溶液である。その他の多数の塩基水溶液も当業者に周知である。

【0039】本発明のポジ型レジスト材料では、放射線に暴露されない材料は、放射線に暴露された材料に比べて、塩基水溶液の現像液に比較的不溶性である。この塩基水溶液溶解度差は主に、エネルギー感応性レジスト材料中の溶解抑制剤の塩基水溶液溶解度を巧妙に操作することによりもたらされる。

【0040】前記のように、溶解抑制剤は、1個以上のヒドロキシ（OH）置換基を有する飽和多環式炭化水素化合物と、二官能価飽和線状、枝分れ状又は環状炭化水素化合物（この官能基はカルボン酸基又はカルボン酸ハロゲン化物基の何れかである）との縮合反応生成物からなる化合物である。炭化水素部分（官能基は除く）は2個以上12個以下の炭素原子を有することが望ましい。

【0041】二官能価カルボン酸は例えば、線状アルカンジカルボン酸（例えば、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸及びスベリン酸）、枝分れ状アルカンジカルボン酸（例えば、ジエチルマロン酸及び3-メチルアジピン酸など）、アルコキシアルカンジカルボン酸（例えば、ジグリコール酸など）、シクロアルカンジカルボン酸（例えば、1,6-ジカルボキシシクロヘキサン及び1,5-ジカルボキシシクロペンタンなど）である。



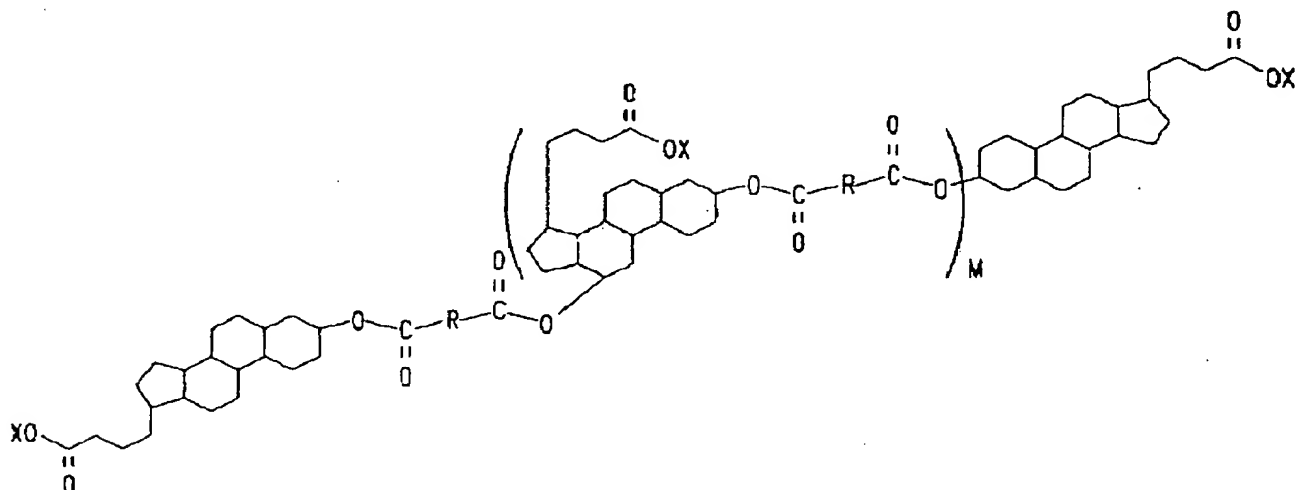
【0042】二官能価カルボン酸ハロゲン化物は例えば、線状アルカンジオイル塩化物及び臭化物（下記の具体例の臭化物は塩化物の記載に含まれる）（例えば、塩化オキサリル、塩化マロニル、塩化スクシニル、塩化グルタニル、塩化アジピル、塩化ヘプタンジオイル及び塩化オクタンジオイルなど）、枝分れ状アルカンジオイル塩化物及び臭化物（例えば、塩化ジエチルマロニル及び塩化3-メチルアジピルなど）、アルコキシアルカンジオイル塩化物及び臭化物（例えば、塩化ジグリコリルなど）、シクロアルカンジオイル塩化物及び臭化物（例え\*10

\*ば、塩化1, 6-ジカルボキシルヘキサン二酸及び塩化1, 5-ジカルボキシルヘプタン二酸など）である。

【0043】多環式炭化水素化合物は、水素原子が酸不安定性基で置換されたカルボン酸置換基も有する。前記のように、本発明の方法では、前記の溶解抑制剤は単独で使用されるか又は単一の融合環多環式部分を有する第2の溶解抑制剤と併用される。

【0044】本発明の実施態様では、縮合反応生成物は下記の化7

【化7】



で示される構造を有する。化7で示されるように、コール酸エステルオリゴマーは、鎖の両端部で、5員環に結合する置換基を有する。これらの置換基はカルボン酸基であり、このカルボン酸基部分の水素原子は酸不安定性基Xにより置換されている。Mは0～約50である。

【0045】この実施態様では、6員環上の追加のヒドロキシル置換基も企図される。縮合反応の性質のため、Mは分子毎に変化する。Mは平均して約5～約20であると思われる。

【0046】化7において、多環式部分を一緒に結合するジカルボン酸基は、炭素原子を12個以下含有するR基を有する。Rは線状、枝分れ状又は環状の、アルキレン又はアルキレンエーテルの何れかである。Rは前記のようなアルキレン基又はアルキレンエーテル基であることが望ましい。Rが炭素原子を約8個～約12個有する場合、多環式部分は2個以上のOH置換基を有することが望ましい。

【0047】化7に示された融合環多環式部分は、少なくとも1個の6員環上に、少なくとも1個のヒドロキシル置換基を有する。各ヒドロキシル置換基は潜在的な縮合反応部位なので、多環式化合物と2個以上のヒドロキシル置換基から生成されたオリゴマーは、化7に示されるような線状構造と異なり、枝分れ状構造を有する傾向がある。多環式部分のその他の置換も可能である。

【0048】高い塩基水溶液溶解性が所望の場合、多環

式部分は2個以上のヒドロキシル置換基を有する。多環式部分は、カルボキシル部分の水素原子が酸不安定性基により置換されているカルボン酸置換基で更に置換することもできる。或る実施態様では、カルボン酸置換基は、化7における繰り返し構造Mの5員環上に存在する。このようなカルボン酸置換基が直鎖又は分枝鎖アルキレン基スペーサを含有する場合、このスペーサは炭素原子を約1個～6個有する。

【0049】溶解抑制剤が、コール酸エステル系多環式化合物と、二官能価カルボン酸又は二官能価カルボン酸ハロゲン化物との縮合反応生成物（コール酸エステル系オリゴマー）である場合、その他の材料は、5員環上に前記のカルボン酸置換基を有するコール酸エステル又はデオキシコール酸エステルのようなコール酸エステルモノマーであることが望ましい。カルボン酸基の塩基水溶液溶解性は前記のような酸不安定性置換基によりマスクすることが望ましい。

【0050】溶解抑制剤がコール酸エステル系モノマーとコール酸エステル系オリゴマーとの組み合わせからなる実施態様では、溶解抑制剤は、コール酸エステル系オリゴマー約90wt%～約10wt%とコール酸エステル系モノマー約10wt%～約90wt%からなることが望ましい。

【0051】或る実施態様では、レジスト材料は、塩基水溶液に比較的可溶性のポリマーと、溶解抑制剤と、P

AGとを混合することにより生成される。別の実施態様では、レジスト材料は、塩基水溶液に比較的不溶性のポリマーと、溶解抑制剤と、PAGとを混合することにより生成される。いずれの実施態様でも、PAGは、レジストが照射されたときに、光酸を生成する。

【0052】このようにして生成された光酸は、一般的に、加熱（以下「ポストバーク」という）により生成された光酸と共に、化学変化を促し、照射されたレジストの塩基水溶液溶解度を高める。前記の溶解抑制剤を含有するレジスト材料は、優れた接着力と優れたコントラストのような特性を有する。これらの優れた特性により、このレジスト材料は、デバイス製造方法で使用するのに有用なレジスト材料となる。

【0053】本発明の方法では、エネルギー感応性材料は約190nm～約300nmの範囲内の波長を有する放射線に選択的に暴露され、エネルギー感応性材料中に所望のパターン像を生成する。その後、このパターンは現像され、そして、その後の加工処理で使用される。前記の溶解抑制剤は波長193nmの放射線を殆ど吸収しないので、この溶解抑制剤は、暴露放射線の波長が約193nmであるリソグラフィ方法で使用するのに特に好都合である。

【0054】従って、溶解抑制剤と併用するために選択されたポリマーが、暴露放射線の波長が約190nm～約300nmであるデバイス製造用リソグラフィ方法とも適合性を有することが望ましい。本発明の方法で使用するポリマーは、塩基水溶液に可溶性のアクリレート系樹脂である。

【0055】このようなアクリレート系樹脂の具体例は、Allen, R.D., et al., Photopolymer Science and Technology, Vol. 8, p. 623 (1995)に記載されている。好適なポリマーのその他の具体例は米国特許出願第08/803703号明細書に記載される飽和脂環式部分を有するポリマー類である。飽和脂環式部分はポリマー主鎖中に組込まれているか又は飽和炭化水素結合を介してポリマー主鎖に結合されている。

【0056】本発明の実施態様では、ポリマーは脂環式部分を含有する。これら脂環式部分は、ポリマー主鎖中に組込まれているか又は飽和炭化水素結合を介してポリマー主鎖に結合されている。脂環式部分は好都合である。なぜなら、脂環式部分を有するポリマーは、デバイス製造処理で有用なプラズマエッチングに対して優れた耐性を有するからである。好適なポリマーは例えば、ノルボルネンと無水マレイン酸とアクリル酸又はメタクリル酸とのターポリマーである。

【0057】この実施態様では、ポリマーは脂環式部分を含有するモノマー（以下「脂環式モノマー」という）と、少なくとも2つの他のモノマーとのコポリマーである。モノマー中の脂環式部分は、1個以上のエチレン系不飽和結合を有する1個以上の炭化水素環である。モノ

マーのエチレン系官能基は炭化水素環内に存在するか又は炭化水素環に結合して存在する。

【0058】脂環式モノマーは飽和か又は不飽和の何れかである。好適な置換基は例えば、アルキル基、カルボニル基、カルボキシレート基、ヒドロキシル基及びニトリル基などである。これら以外の基も当然、置換基として使用できる。暴露放射線の波長で放射線を吸収しない置換基が好適である。

【0059】好適な脂環式モノマーは例えば、シクロオレフィン（例えば、ノルボルネン及び5, 6-ジヒドロジシクロペンタジエン）及びシクロジオレフィン（例えば、1, 5-シクロオクタジエン及び1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン）などである。

【0060】第2のモノマーは、遊離基重合により脂環式モノマーと共重合するようなモノマーである。第2のモノマーは、脂環式部分がポリマー主鎖中に組込まれるような態様で、第1のモノマーと遊離基重合を受けることが望ましい。好適なモノマーは例えば、マレイミドモノマー及び無水マレイン酸モノマーなどである。

【0061】暴露放射線の波長が193nmである本発明の実施態様では、暴露放射線の波長で非常に高い吸収を示すエチレン系不飽和官能基又はその他の官能基をリソグラフィ的に微々たる量しか含有しないポリマーを生成するようなモノマーを選択することが望ましい。この明細書で使用される、「リソグラフィ的に微々たる量」という用語は、リソグラフィ方法の結果に悪影響を及ぼさない量を意味する。

【0062】無水マレイン酸は、脂環式部分と共重合するのに適したモノマーの一例である。無水マレイン酸は脂環式部分と共重合し、暴露波長が193nmであるリソグラフィ方法に有用なポリマーを生成する。

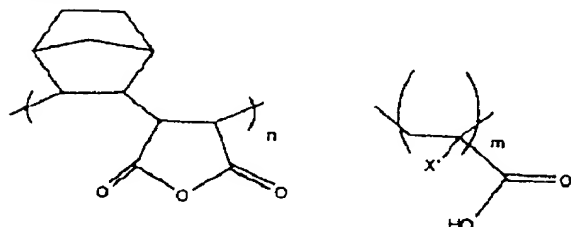
【0063】塩基水溶液に本質的に可溶性であるポリマーが所望の場合、前記のモノマーをアクリル酸又はメタクリル酸のような第3のモノマーと共重合させる。第3のモノマーは、デバイス製造のためのリソグラフィ方法においてレジスト材料の性能を更に高めるものが選択される。これに関して、塩基水溶液溶解性、基板接着性、熱安定性及び暴露放射線の波長におけるその他のモノマーの吸収性などのような要因は、モノマーを選択する際に考慮される。

【0064】生成されたポリマーのガラス転移温度のようなその他の要因は別の追加モノマーを選択する際に考慮される。本発明の方法で使用するのに好適なポリマーを生成するためのモノマーを考慮する際の様々な要因は当業者も知悉している。好適な追加モノマーは第1及び第2のモノマーの遊離基重合を妨害しない。特に、生成されたポリマーが、これらの他のポリマーを約5モル%～約50モル%含有するように、その他のモノマーを選択する。好ましくは、生成されたポリマーは、これらのモノマーを約5モル%～約45モル%含有する。

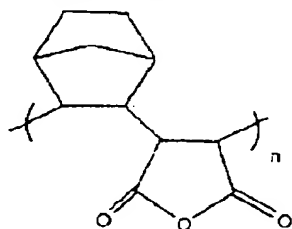
【0065】塩基水溶液に本質的に可溶性である好適なポリマーの一例は、ノルボルネンモノマーと、無水マレイン酸モノマーと、アクリル酸又はメタクリル酸モノマーとの重合生成物である。

【0066】前記のポリマーの一例は下記の化8の構造式

【化8】



(式中、 $n$ は約0.95~0.5であり、 $m$ は約0.05~0.5であり、 $n+m=1$ である)で示される。 $n$ が約0.95~0.75であり、 $m$ が約0.05~約0.25である実施態様が好ましいことが確認された。 $n$ が約0.85~0.8であり、 $m$ が約0.15~約



(式中、 $n$ は約0.95~0.5であり、 $m+p$ は約0.05~0.5であり、 $n+m+p=1$ である)で示される。 $n$ が約0.85~0.5であり、 $m+p$ が約0.15~約0.45であることが望ましい。

【0069】塩基水溶液に本質的に不溶性である前記ポリマーの場合、 $R''$ 又は $R'''$ 若しくは両方ともは、所望の不溶性を有するポリマーを生成する置換基である。 $R''$ 又は $R'''$ のうちの一方が所望の度合いの不溶性を有するポリマーを生成する置換基である場合、 $R''$ 又は $R'''$ のうちの他方は水素であることができる。

【0070】 $R''$ がポリマーを塩基水溶液に不溶性にするための置換基である場合、 $R''$ は酸不安定性基である。 $R'''$ がポリマーを塩基水溶液に不溶性にするための置換基である場合、 $R'''$ は酸不安定性基である。 $R''$ 及び $R'''$ のうちの一方が酸不安定性基であり、 $R''$ 及び $R'''$ のうちの他方が水素である実施態様では、ポリマーが必要な度合いの塩基水溶液不溶性を有し、かつ、暴露レジスト材料と非暴露レジスト材料との間の必要な度合いの溶解度差を有するように、ポリマー中の $m$ と $p$ の相対的量を選択する。

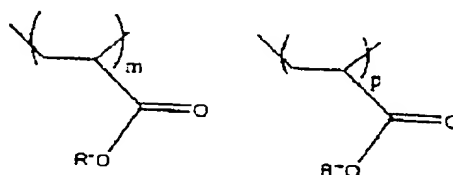
【0071】前記のように、PAG(光酸生成剤)はレジスト材料が放射線に暴露された時に、酸(以下「光酸」という)を生成する。この実施態様では、レジスト

\*0.2であることが望ましい。 $X'$ は水素又はメチルである。

【0067】4個以上のモノマーの重合生成物であるレジスト材料も可能である。4個以上のモノマーが使用される場合、4番目、5番目などのモノマーは、追加モノマーの選択について前記に説明したガイドラインを用いて選択される。一例として、ポリマーは4個のモノマーの重合生成物である。この場合、モノマーは、脂環式部分、無水マレイン酸、アクリル酸又はメタクリル酸及び置換又は非置換アクリレート又はメタクリレートである。この実施態様のポリマーでは2個の追加モノマーが存在するが、ポリマーはこれら追加モノマーを全体的に、約5モル%~約50モル%含有する。

【0068】本質的に不溶性のコポリマーの好適例は、ノルボルネンモノマーと、無水マレイン酸モノマーと、2種類のアクリレートモノマーとの重合生成物である。得られたポリマーは下記の化9の構造式

【化9】



材料は、前記のターポリマーと混合されるPAGを、

(ポリマーと溶解抑制剤の重量を基準として)約0.5wt%~約20wt%含有する。PAG含有量が、溶解禁止剤とポリマーの重量を基準として、約15wt%以上である場合、レジスト材料の光学濃度は高すぎてしまい、この含有量以上にPAGが存在すると、現像を妨害することとなる。

【0072】暴露放射線の波長が約193nmであるリソグラフィ方法でレジスト材料が使用される実施態様では、PAGの使用量はPAGの組成に左右される。PAGが芳香族部分を含有する場合、レジスト材料中のPAGの量は約0.5wt%~約4wt%であることが望ましい。なぜなら、これら芳香族部分の芳香族不飽和結合がこの波長の放射線を吸収するからである。別の波長の放射線を使用するか、又は暴露放射線をリソグラフィ的に微々たる量しか吸収しないPAGを使用する他の実施態様では、約1wt%~約20wt%の範囲内の一層多量のPAGがレジスト材料に添付される。

【0073】光酸は、例えばポストバーク中に、溶解抑制剤(及び酸不安定性基がポリマー中に存在する場合にはポリマー)から酸不安定性基を分解させる。ポリマーからこれらの基が分解することにより、露光レジスト材料は、非露光レジスト材料よりも塩基水溶液へ一層可溶

性になる。塩基水溶液からなる現像液を使用して現像し、露光レジスト材料を除去する。次いで、非露光レジスト材料を、下部基板の引続く加工処理（例えば、基板へのパターン転写）用のパターン付きマスクとして使用する。

【0074】前記の実施態様では、塩基水溶液へのレジスト材料の溶解度は、レジスト材料が放射線に暴露される時に変化する。本発明のレジスト材料はポジ型なので、露光レジストの塩基水溶液溶解度は、放射線に暴露されないレジストの塩基水溶液溶解度よりも遙かに高い。照射前のレジストの溶解速度対照射後のレジストの溶解速度の比を1:nとすると、nは2未満であってはならない。nが2未満の値を有する相対的溶解度比は一般的に、低コントラストと低品質の像を生成する。

【0075】暴露放射線の波長範囲内における適当な光学濃度はレジスト品質を著しく高める。光学濃度が低すぎると、暴露放射線の吸収が不十分となり、不必要に長い照射時間をかけなければならなくなる。光学濃度が高すぎると、その大気/レジストフィルム界面から除去される最も遠いポリマーフィルムの領域に十分な量の光を透過させることができない。一般的に、暴露放射線の少なくとも30%が暴露波長で基板へ到達するために、好ましくは0.6未満の光学濃度を使用することが望ましい。

【0076】光学濃度は、ポリマー及びPAGの双方における吸収種の濃度に左右される。従って、レジスト材料被覆の適当な厚さが選択されたら、所望の光学濃度がもたらされるようにレジスト組成を調整する。フィルムの連続性に関して前記に説明したような膜厚について、所望の光学濃度が維持されれば、有用な結果が得られる。

【0077】本発明の方法では、一般的に、前記のようなレジスト材料は基板（一般的に、シリコンウエハ）の表面にフィルム状に形成される。シリコンウエハは一般的に、その表面上に形成されたその他の材料層を有する。表面上に形成されたその他の材料層を有するか又は有しないこれらのウエハを以下「基板」という。

【0078】フィルムの厚さはレジストの吸収性、フィルムの品質、画像解像度に対する膜厚の効果などのような様々な要因に左右される。一般的に、レジストフィルムの膜厚は約0.2 $\mu$ m～約2 $\mu$ mの範囲内である。

【0079】塗布後、レジストをプリベークし、残留溶剤を全て除去することが好ましい。プリベーク温度は、約0.5～約60分間の範囲内の時間で、70℃～160℃の範囲内であることが望ましい。次いで、レジスト材料を、約190nm～約300nmの範囲内の波長を有する紫外線のようなエネルギー線に暴露させる。波長193nmの光線の場合、5～250ミリジュール (mJ)/cm<sup>2</sup>の範囲内の線量が一般的に好適である。レジスト材料を描画するために常用の露光技術が使用され

る。好適な照射線量の選択は、使用される特定のレジスト材料及びその他の加工変数に左右される。

【0080】露光レジスト材料をポストベークすることが望ましい。このポストベークは、特定の実施態様に左右されるが、比較的不溶性の溶解抑制剤及び（適用可能であれば）ポリマーと光酸との反応を高める。一般的に、約20秒間～約30分間の期間について、約70℃～約160℃の範囲内のポストベーク温度が有効である。Brewer Sciences社から市販されているホットプレートのような加熱手段が有用である。

【0081】露光像を現像するのに好適な溶剤は、水/水酸化テトラメチルアンモニウム、水/NaOH又は低級アルキルアルコール（例えば、イソプロパノール、エタノール、メタノール及びこれらの混合物）を有する塩基と水のような材料である。一般的に、20秒間～5分間の期間、現像液に浸漬すれば、所望の像が現像される。

【0082】現像後、レジスト内のパターンを、当業者に周知の常用のエッチング技術を使用し、下部の基板へ転写する。

【0083】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。下記の実施例は単なる例示又は説明のためのものであり、本発明の構成又は適用範囲を限定するものではない。

【0084】実施例1

ノルボルネン、無水マレイン酸及びアクリル酸からなるターポリマーを下記の方法により合成した。ノルボルネン（40.34g、428ミリモル）を容量500mLの乾燥したシュレンク (Schlenk) フラスコに真空移送した。このフラスコには、2個のPTFEで密栓された注入バルブと高効率攪拌棒が取り付けられていた。

【0085】使用直前に昇華された無水マレイン酸（34.63g、353ミリモル）、蒸留済みアクリル酸（5.14mL、75ミリモル）、AIBN（0.703g、1モル%）及びTHF（100mL）をアルゴン加圧下で添加した。この混合物を凍結-ポンプ-融解の3サイクルにより脱気し、シールし、そして65℃の油浴中に24時間浸漬した。冷却し、混合物を5容量のジエチルエーテル中で沈殿させ、そして濾過してポリマーを収集した。この方法を更に2回繰り返した。ポリマーを最終濾過で収集し、50℃の真空下で乾燥させた。

【0086】実施例2

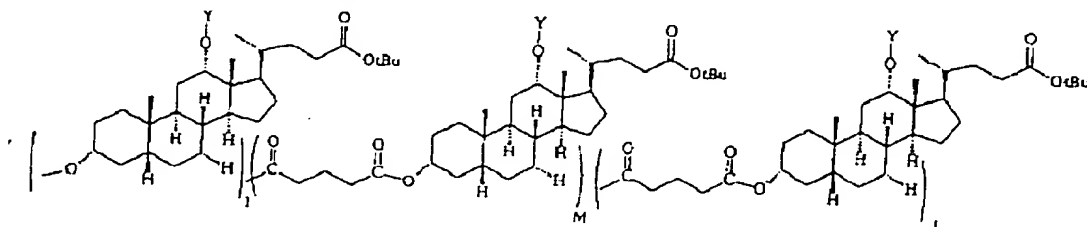
ノルボルネン、無水マレイン酸、 $\alpha$ -ブチルアクリレート及びアクリル酸からなるテトラポリマーを下記の方法により合成した。ノルボルネン（16.41g、174ミリモル）を容量500mLの乾燥したシュレンク (Schlenk) フラスコに真空移送した。このフラスコには、2個のPTFEで密栓された注入バルブと高効率攪拌棒が取り付けられていた。

【0087】使用直前に昇華された無水マレイン酸（17.09g、174ミリモル）、蒸留済み $\alpha$ -ブチルアクリレート（4.46g、34.8ミリモル）及び蒸留済みアクリル酸（2.51g、34.8ミリモル）、AIBN（0.286g、1モル%）及びTHF（40mL）をアルゴン加圧下で添加した。この混合物を凍結-ポンプ融解の3サイクルにより脱気し、シールし、そして65℃の油浴中に18時間浸漬した。冷却し、混合物を5容量のジエチルエーテル中で沈殿させ、そして濾過してポリマーを収集した。この方法を更に3回繰り返した。ポリマーを最終濾過で収集し、50℃の真空下で乾燥させた。

#### 【0088】実施例3

オープンで乾燥させ、アルゴンでパージしたシュレンク管に、（予め60℃の真空下で一晩乾燥させた）デオキシコール酸 $\alpha$ -ブチル（2g、4.457ミリモル）、（CaH<sub>2</sub>から蒸留した）N-メチルモルホリン（1.1mL、10ミリモル）及び塩化メチレン（8mL）を充填することにより、 $\alpha$ -ブチルデオキシコレートとグルタレートのオリゴマーを合成した。

【0089】この混合物を0℃にまで冷却し、そして、\*



$\alpha$ -ブチルデオキシコレートで末端封止されたオリゴ（ $\alpha$ -ブチルデオキシコレート-co-グルタレート）（式中、tBuは $\alpha$ -ブチル置換基を示し、Yは水素又は、下付文字M又は1を有する括弧により画定される構造中の別のユニットの何れかを示す。）

【0093】分子当たりのユニットMの個数は約5～約20である。前記のように、縮合反応は多環式化合物上の任意のOH基のところで生起することができる。従って、前記の構造は、反応生成物を説明する一助として示されたものであり、得られた生成物の実際の構造を示すものではない。

#### 【0094】実施例4

オープンで乾燥させ、アルゴンでパージしたシュレンク管に、（予め60℃の真空下で一晩乾燥させた）デオキシコール酸 $\alpha$ -ブチル（2g、4.457ミリモル）、（CaH<sub>2</sub>から蒸留した）N-メチルモルホリン（3.

\*蒸留済みの二塩化グルタリル（0.552g、4.324ミリモル、97モル%）を気密注入器を用いてゆっくりと添加した。この添加が終了するにつれて、塩の沈殿が始まった。得られたスラリーを攪拌し、そして、30分間かけて室温にまで昇温させ、次いで、40℃で30分間加温した。

【0090】その後、この混合物を塩化メチレン（40mL）と水（40mL）を含有する分液ロートに注ぎ込んだ。有機層を稀酢酸アンモニウム水溶液で4回洗浄し、そして、濃縮し、固形物を得た。この固形物をジオキサンから凍結乾燥させ、粉末を得た。

【0091】この粉末を水（100mL）中に分散させ、1時間攪拌した。濾過して粉末を再回収し、真空中で乾燥させた。収量は1.5g（収率64%）であった。この方法をテトラヒドロフラン（THF）を用いて繰り返した場合、収量は1.7g（収率74%）であった。得られたオリゴマーの構造は下記の化10で示される。

#### 【0092】

#### 【化10】

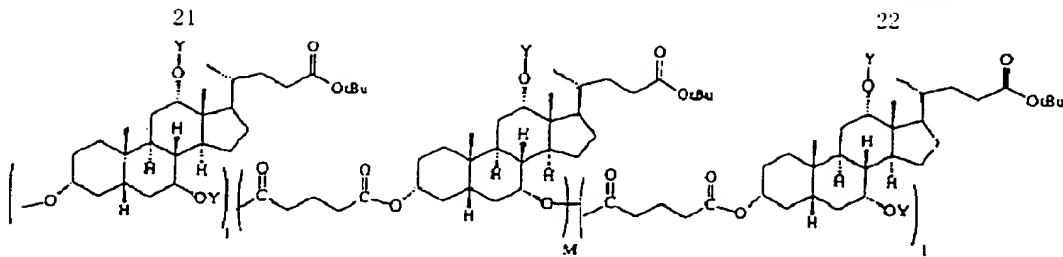
26g、32.2ミリモル）及びTHF（35mL）を充填することにより、 $\alpha$ -ブチルデオキシコレートとグルタレートのオリゴマーを合成した。

【0095】この混合物を0℃にまで冷却し、そして、蒸留済みの二塩化グルタリル（1.232mL、9.654ミリモル、1.632g）を気密注入器を用いてゆっくりと添加した。シュレンク管を密封し、60℃にまで一晩加熱した。次いで、反応溶液をメタノール（20%）で希釈し、N-メチルモルホリンを中和するための酢酸を含有する水（500mL）中で沈殿させた。

【0096】希釈/沈殿を2回繰り返した。濾過してポリマーを再回収し、蒸留水で洗浄し、60℃の真空中で乾燥させた。収量は4g（収率74%）であった。得られたオリゴマーの構造は下記の化11で示される。

#### 【0097】

#### 【化11】



t-ブチルアルコールで末端封止されたオリゴ(t-ブチルアルコール-co-グルタレート)(式中、t Buはt-ブチル置換基を示し、Yは水素又は、下付文字M又は1を有する括弧により画定される構造中の別のユニットの何れかを示す。)

【0098】分子当たりのユニットMの個数は約5～約20である。前記のように、縮合反応は多環式化合物上の任意のOH基のところで生起することができる。従って、3個のヒドロキシ置換基を有するコール酸エステル(すなわち、コーレート)の縮合反応生成物は枝分れ構造をとりやすい。前記の構造は、反応生成物を説明する一助として示されたものであり、得られた生成物の実際の構造を示すものではない。

#### 【0099】実施例5

トリフェニルスルホニウムトリフレート(TPST)又はジフェニルヨードニウムノナフレート(DPIN)

(どちらもPAGである)と、レジストポリマーと、溶解抑制剤とスピコート用溶剤を混合することによりレジスト材料を生成した。

【0100】このレジスト材料は、スピコート用溶剤中に約25wt%の固形分(例えば、ポリマー、溶解抑制剤及びPAG)を含有していた。生成された配合物中のPAGの量は固形分(すなわち、PAG、ポリマー及び溶解抑制剤)の重量を基準にして、1.5wt%であった。溶解抑制剤の量は固形分の重量を基準にして、0～40wt%の範囲内であった。固形分の残りの部分はレジストポリマーであった。

【0101】この実施例では2種類のポリマーを使用し\*

また。第1のポリマーはノルボルネンと無水マレイン酸とアクリル酸とのターポリマー(以下「NB-alt-MA-co-AA」という)であった。このターポリマーにおいて、繰返し単位の約17.5モル%はアクリル酸繰返し単位であり、ポリマーの残りの部分はおおよそ等量のノルボルネンと無水マレイン酸繰返し単位であった。

【0102】第2のポリマーは、ノルボルネンと無水マレイン酸とアクリル酸とアクリル酸t-ブチルの4種類のモノマー単位からなるポリマーであった。第2のポリマーにおいて、ポリマーを構成する単位の約17.5モル%はアクリル酸単位であり、ポリマーを構成する単位の約40モル%はアクリル酸t-ブチル単位であり、ポリマーの残りの部分はおおよそ等量のノルボルネンと無水マレイン酸繰返し単位であった。この第2のポリマーは以下「NB-alt-MA-co-TBA-co-AA」という。ポリマーは前記の実施例に述べた方法を用いて生成した。

【0103】ポリマー及びPAGを、前記の実施例で述べた様々な配合量の溶解抑制剤と、これ単独で又は単量体の溶解抑制剤(デオキシコール酸t-ブチル)と共に、混合した。レジスト材料中の溶解抑制剤の全量は固形分の重量を基準にして35wt%であった。配合物の組成、波長248nmの輻射線によるこれら配合物の除去線量及びコントラスト係数を下記の表1に要約して示す。

#### 【0104】

【表1】

ポリマー	溶解抑制剤 (wt%)	PAG (wt%)	除去 線量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	コントラスト 係数
NB-alt-MA-co-AA	実施例7 (35%)	DPIN (2%)	30	4
NB-alt-MA-co-AA	実施例7 (17.5%) 及び デオキシコール酸t-ブチル (17.5%)	DPIN (2%)	30	5
NB-alt-MA-co-TBA-co-AA	実施例6 (25%)	TPST (1.5%)	10	>10
NB-alt-MA-co-TBA-co-AA	実施例7 (17.5%) 及び デオキシコール酸t-ブチル	DPIN (2%)	27	8

チル(17.5%)

【0105】ターポリマーをスピコート用溶剤のシクロヘキサノンと混合し、テトラポリマーをスピコート用溶剤のPGMEAと混合した。これらの溶液の固形分は約25wt%であった。注型する前に、このレジストをPTFEフィルターメンブラン(0.2又は0.45mm)を通して。120℃の温度で60秒間、2000rpmの速度でウエハをスピコートすることにより、HMDS下塗層付シリコンウエハ上にフィルムを生成した。

【0106】このフィルムを、波長193nmで、1~50mJ/cm<sup>2</sup>の範囲内の線量の輻射線で露光した。使用した露光装置は、LSI0.6NA(開口数)の小像面反射屈折型露光システムであった。この露光装置は、画像を10分の1にまで縮小する光学系と共に使用した。また、この露光装置の部分干渉性は0.8であった。フィルムを150℃で160秒間ベークした。

## 【0107】実施例6

NB-alt-MA-co-TBA-co-AAと溶解抑制剤(これは等重量部のデオキシコール酸t-ブチルと、実施例7のオリゴマー溶解抑制剤との組合せである)とを混合することによりレジスト配合物を生成した。これら配合物中のPAG成分はビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンサルホネートであった。ポリマーは、ノルボルネン又は無水マレイン酸単位32.5モル%と、アクリル酸t-ブチル45モル%と、アクリル酸22.5モル%から構成されていた。

【0108】2種類のレジスト配合物を生成した。第1の組成は、ポリマー63wt%、溶解抑制剤35wt%及びPAG2wt%であった。ここで、全てのwt%は固形分(すなわち、溶解抑制剤、ポリマー及びPAG)の重量を基準にしている。第2の組成は、ポリマー62.7wt%、溶解抑制剤34.9wt%、PAG2wt%及びアミン添加物(ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムシクラメート)0.4wt%であった。固形分の重量を基準とする。

【0109】アミン添加物は、Crivello, J.V., J. Polym. Sci., Vol. 56, p. 383 (1976)に記載されるようにして合成されたビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムクロリド(2.144g, 5ミリモル)を塩化メ\*

\*チレン(100mL)に溶解させ、次いで、水(30mL)にナトリウムシクラメート(1.5g, 1ミリモル)を溶解させた溶液を有する分液ロート内でこの混合物を洗浄した。抽出後、塩化メチレン層を水(30mL)で3回洗浄した。塩化メチレンを除去し、残留物を酢酸エチル/エーテル混合液で再結晶させた。

【0110】レジスト配合物をスピコート用溶剤(PGMEA)と混合した。得られた溶液は、溶剤中に固形分を13.7wt%含有していた。

【0111】この溶液を用いてシリコンウエハ上にフィルムを生成した。ウエハにこの溶液を約3000~3900rpmの速度でスピコートした。被覆ウエハを150℃で約1分間ベークした。フィルムの呼称厚さは約0.36μm~約0.4μmであった。

【0112】ナノメートル仕様のAFT膜厚計(屈折率は1.5に設定)を用いて、フィルムの膜厚を測定した。2枚のフィルムを各配合物を用いて生成した。

【0113】レジストフィルムをXLS248nmリソグラフィ装置を用いて露光した。この装置はKrFエキシマレーザ線源と0.53NAレンズを有していた。呼称幅が0.27μmのライン及びスペースを交互に有するパターンをフィルム中に描画した。

【0114】露光後、フィルムを150℃で1分間ベークした。各配合物の1枚目のフィルムを露光後直ちに現像した(遅延時間ゼロ)。各配合物の2枚目のフィルムを露光後4時間たってから現像した(遅延時間4時間)。

【0115】水酸化テトラメチルアンモニウム(0.262規定, OPD-4262)を現像液として使用し、10秒間パドル(溜まり)現像法でウエハを現像した。現像フィーチャー(feature)の線幅を日立製S-600

CD-SEMを用いて測定し、断面プロファイルをJUEL6400F-SEMを用いて測定した。

【0116】アミン添加物を有するフィルムは、アミン添加物を有しないフィルムよりもライン細線化が著しく少なかった。これらの結果を下記の表2に要約して示す。

## 【0117】

【表2】

レジスト組成	時間遅延ゼロのフィーチャー	時間遅延4時間のフィーチャー
	サイズ(μm)	サイズ(μm)
アミン添加物有り	(解像度線量) 0.263 (52mJ/cm <sup>2</sup> )	(解像度線量) 0.266 (52mJ/cm <sup>2</sup> )
アミン添加物無し	0.17 (50mJ/cm <sup>2</sup> )	解像されなかった

【0118】パターンを露光するのに使用されたマスクは、0.25μmの均一なラインスペースフィーチャー一用にコード化した。表2に示されるように、アミン添加物を有するレジスト内に現像されたフィーチャーのサ

イズは許容限界内であった。アミン添加物を有しないレジスト内に現像されたフィーチャーのサイズは過大なライン細線化を示した。4時間遅延（すなわち、露光と現像との間の遅延）後、アミン添加物を有するレジスト内に現像されたフィーチャーのサイズは許容限界内であった。しかし、同じ4時間遅延後でも、アミン添加物を有\*

\*しないレジスト内に現像されたフィーチャーは解像されなかった。

【0119】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、波長193nmの暴露放射線によるリソグラフィ方法で使用するのに特に適したレジスト材料が得られる。

フロントページの続き

(71)出願人 596077259

600 Mountain Avenue,  
Murray Hill, New Jersey 07974-0636 U. S. A.

(72)発明者 フランシス マイケル フーリハン

アメリカ合衆国, 07946 ニュージャージー  
ー, ミリントン, ミッドヴェイル アヴェ  
ニュー 127

(72)発明者 オムカラム ナラマス

アメリカ合衆国, 07920 ニュージャージー  
ー, バスキング リッジ, サイカモア コ  
ート 89

(72)発明者 エルザ レイチマニス

アメリカ合衆国, 07090 ニュージャージー  
ー, ウェストフィールド, セント マーク  
ス アヴェニュー 550

(72)発明者 トーマス インゴルフ ワーロウ

アメリカ合衆国, 94587 カリフォルニア,  
ユニオン シティ, ロイヤル アン ド  
ライブ 2656